

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c, 55/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 11

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 301 032

Aktenzeichen: P 23 01 032.4-42

Anmeldetag: 10. Januar 1973

Offenlegungstag: 25. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Oxalsäure durch elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V., 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Heitz, Ewald, Dr.rer.nat.; Kaiser, Ulrich, Dipl.-Ing.; 6000 Frankfurt

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2301032

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOCHPETER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H. J. WOLFF
DR. JUR. HANS GERR. BEIL

623 FRANKFURT AM MAIN - HOCHST
ADOLPHSTRASSE 58

F/D1

2301032

8. Jan. 1973

Unsere Nr. 18 277

DECHEMA Deutsche Gesellschaft für
chemisches Apparatewesen e.V.
6 Frankfurt am Main 97

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Oxalsäure
durch elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Oxalsäure durch elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid.

Alle Versuche, Kohlendioxid elektrochemisch zu Oxalsäure zu dimerisieren, waren bisher erfolglos.

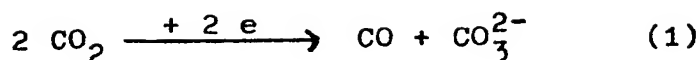
Bei der elektrochemischen Reduktion von Kohlendioxid in protischen Lösungsmitteln (Wasser) entsteht ausnahmslos Ameisensäure [vgl. Terrell, N. et al., Proc. of the Internat. Conference of Tropical Oceanography, Univ. of Miami, Inst. of Marine Science, 229 (1967); Electrochim. Acta, Bd. 14, S. 1217 - 1232 (1969) und Electrochim. Acta, Bd. 8, S. 857 - 865 (1963)]⁷. Gemäß zweier Veröffentlichungen [Tetrahedron Letters, Bd. 5, S. 391 - 394 (1970) und Tetrahedron Letters, Bd. 53, S. 4623 - 4626 (1969)]⁷ soll

409830/1065

aus Kohlendioxid die Herstellung von Glykol- und Äpfelsäure gelungen sein, jedoch erwies sich dieses Verfahren als nicht reproduzierbar. Die Reduktion von Kohlendioxid mit Natriumamalgam ist bekannt, [Zhurnal Prikladnoi Khimii, Bd. 41 (2), S. 275 - 279 (1968), (Engl. Übers. S. 262 - 264)]₇; ebenso wie die Reduktion von Kohlendioxid in Dimethylsulf-oxid (DMSO) [vgl. G. Schöber; Abhandlung der Deutschen Akad. d. Wiss., Kl. Chem. Ges. Bisl. (Jenaer Symposium), S. 496 - 497 (1964) und Monatshefte der Chemie, Bd. 93, S. 1348 - 1352 (1962)]₇, bei der nur ein geringer Einfluß des Halbstufenpotentials von der Zugabe von etwa 1 - 5% Wasser festgestellt wurde. Zwar wurde damals eine Reduktion von Kohlendioxid zu Oxalsäure vermutet, jedoch wurde aber weder ein analytischer Beweis hierfür erbracht, noch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass Kohlendioxid zu $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$ oder zu HCOO^- reduziert worden sein könnte. Später wurde dann die Reduktion von Kohlendioxid in DMSO aufgeklärt und nachgewiesen, daß Kohlendioxid unter diesen Bedingungen zu $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$ und nicht zur Oxalsäure reduziert wird [vgl. Analyt. Chem., Bd. 39 (3), S. 332 - 338 (1967) und J. Electroanal. Chem., Bd. 9, S. 1 - 7 (1969)]₇.

Es wurde nun gefunden, daß bei einer geeigneten Wahl von aprotischen Lösungsmitteln, Leitsalz und Elektrodenmaterial eine reduktive Kohlendioxid-Dimerisierung zu Oxalsäure möglich ist.

In aprotischen Lösungsmitteln sind bei der elektrochemischen Reduktion von Kohlendioxid folgende zwei Reaktionswege denkbar, wenn im Potentialbereich Elektrode, Lösungsmittel und Leitsalz stabil sind:



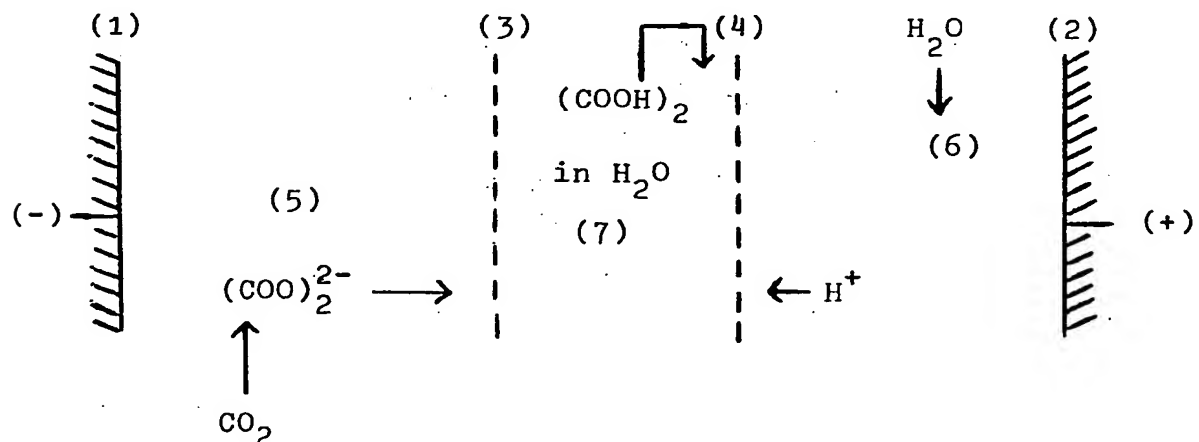
Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Kohlendioxid in einer ein stabiles aprotisches Lösungsmittel und zumindest ein darin gelöstes stabiles Leitsalz enthaltenden Elektrolysezelle, die eine Kathode aus einem Kohlendioxid nicht chemisorbierenden Elektronenleiter und eine Anode umfaßt, elektrochemisch reduziert, wobei in an sich bekannter Weise die Kathode frei von reduzierbaren Verbindungen, und die Anode frei von den an der Kathode gebildeten Oxalatanionen gehalten werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß Elektrodenmaterialien, die Kohlendioxid chemisorbieren, die Reaktion (1) begünstigen, während Elektrodenmaterialien, die die Bildung des freien CO_2 -Radikals zulassen, die Reaktion (2) ermöglichen. Bei der elektrochemischen reduktiven Dimerisierung von Kohlendioxid zu Oxalsäure müssen infolgedessen vorgenannte Bedingungen unbedingt eingehalten werden, da, wenn beispielsweise nicht in aprotischen Lösungsmitteln gearbeitet wird, Wasserstoffentwicklung und/oder die Bildung von Ameisensäure einsetzt.

Die zur Reduktion von Kohlendioxid benutzte Elektrolysezelle muß so ausgebildet sein, daß ein Transport der gebildeten Oxalatanionen in den Anodenraum und eventuell anodisch gebildeter Protonen, Kationen oder reduzierbaren Verbindungen wie Sauerstoff und Halogene in den Kathodenraum verhindert wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des neuen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Elektrolysezelle, die kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran und anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran in drei Kammern unterteilt ist, besteht, und Vorrichtungen zur kontinuierlichen Zuführung von gasförmigem Kohlendioxid in die den Kathodenraum bildende Kammer und von Elektrolyten in die den Anodenraum bildende Kammer sowie zur kontinuierlichen Abführung von Flüssigkeit, die sich in der zwischen Kathoden- und Anodenraum liegenden mittleren Kammer während des Betriebs der Zelle ansammelt, enthält.

Das neue Verfahren wird anhand nachfolgenden Schemas, das sich auf die bevorzugte 3-Kammer-Vorrichtung bezieht, näher beschrieben:



Als Material für die Kathode (1) dienen nicht Kohlendioxid-chemisorbierende elektrische Leiter wie z.B. korrosionsfeste Legierungen von Eisenmetallen, vorzugsweise hochlegierte Chrom-Nickel-Stähle, während die Anode (2) aus einem elektrischen Leiter, der im angewandten Potentialbereich stabil ist,

wie z.B. Bleidioxid oder ein Edelmetall, oder aus einem anodisch löslichen Metall wie z.B. Nickel und Kupfer, dessen Kation zur Salzbildung mit dem Oxalatanion befähigt ist, bestehen kann.

Um eine Protonenmigration und eine Wasserdiffusion in den Kathodenraum (5) zu verhindern, um das Oxalatanion in den Mittelraum (7) zu überführen und das Leitsalzkation gleichzeitig im Kathodenraum (5) zurückzuhalten, ist zwischen dem Kathodenraum (5) und dem Mittelraum (7) eine Anionenaustauschermembran (3) angeordnet, während zur Verhinderung der Migration des Oxalatanions in den Anodenraum (6) und für den Übergang von Protonen oder anderen Kationen in den Mittelraum (7) diese beiden Räume durch eine Kationenaustauschermembran (4) getrennt sind.

Der Katholyt besteht aus einem aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Propylencarbonat oder anderen im gewählten Potentialbereich nicht reduzierbaren, also stabilen Verbindungen wie Hexamethylenphosphorsäuretriamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril [vgl. Electroanal. Chem. Bd. 3 (Ed. A.J. Bard) S. 57, 1969], und einem darin ausreichend löslichen Leitsalz, vorzugsweise Tetraäthylammoniumcarbonat oder Tetraalkyl- C_1, C_3, C_4 -ammoniumcarbonat. Carbonatanionen sind deshalb geeignet, weil sie bei Überführung in den Mittelraum Kohlendioxid abspalten und keine Verunreinigung der Oxalsäure bewirken. Als Anion eignet sich selbstverständlich auch Oxalat.

Als Anolyt wird ein aprotisches oder ein protisches Lösungsmittel mit einer ausreichend Leitfähigkeit vermittelnden Komponente, z.B. wässrige H_2SO_4 -Lösung, verwendet.

Der Mittelraum (7) enthält als Elektrolyt ein aprotisches oder protisches Lösungsmittel mit einer ausreichenden Leitfähigkeit vermittelnden Zusätzen, z.B. mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser.

Bei Anlegen einer Spannung an die Elektroden findet an der Kathode (1) die Umsetzung von Kohlendioxid zu Oxalatanionen statt. Das Elektrolyseverfahren kann unter Normal- oder Überdruck, zur Erhöhung der Kohlendioxid-Konzentration im Elektrolyten durchgeführt werden. Das Kohlendioxid kann z.B. über eine Glasfritte direkt oder aber über eine Gasdiffusionselektrode in den Katholyten eingeführt werden.

An der Anode (2) findet eine von dem jeweiligen Anodenmaterial abhängige Anodenreaktion statt, wobei entweder Protonen oder Metallkationen produziert werden, die den Stromtransport aufrechterhalten. Bei der Verwendung von z.B. protischen Substanzen als Anolyt und von in dem angewandten Potentialbereich stabilen Anodenmaterialien wie z.B. Edelmetallen tritt Protonenbildung auf, während z.B. bei im angewandten Potentialbereich instabilen Anodenmaterialien anodische Metallauflösung unter Bildung entsprechender Metallkationen erfolgt.

Anstelle der vorstehend beschriebenen bevorzugten Trennung von Kathoden- und Anodenraum durch Ionenaustauschermembran, kann diese auch durch Diaphragmen auf sich bekannter Weise erfolgen. Außerdem besteht die Möglichkeit den produkthaltigen Elektrolyten durch erzwungene Strömung abzuführen.

Beispiel

=====

2301032

Als Elektrolysezelle wurde eine Konstruktion mit planparallelen Elektrodenscheiben (Kathode: 18/8 Cr Ni-Stahl, Anode: Platin) und Ionenaustauschermembranen verwendet. Elektroden und Membranen ($\phi = 50$ mm) waren nach dem Filterpressenprinzip zusammengebaut und durch Teflonringe von 20 mm Stärke auf Distanz gehalten. Die so entstandenen Kammern hatten je 40 ml Inhalt. Das CO_2 wurde mittels einer Gasfritte in den Kathodenraum geleitet.

Als Membranen dienten Ionenaustauscherpulver, die in einen Thermoplasten eingebettet waren. Beim Kationenaustauscher handelte es sich um Polystyrol - DVB - Sulfonat, bei dem Anionenaustauscher um Polystyrol - DVB - mit quartären Aminogruppen, deren Permselectivitäten in beiden Fällen 0,90 war. (Hersteller: Permutit Company, London; Handelsname Permaplex C 20 und A 20). Vor Inbetriebnahme wurden die Membranen in Wasser gequollen.

Der Kathodenraum enthielt 1 M Tetraäthylammoniumcarbonat, *) der Anodenraum wässrige 0,1 N H_2SO_4 , der Mittelraum CO_2 -gesättigtes Wasser. Nach einer Vorelektrolyse von 10 h wurde die Lösung im Mittelraum ausgetauscht und mit den eigentlichen Versuchen begonnen. Bei einer Stromdichte von $6,6 \text{ mA/cm}^2$ und einer Laufzeit von etwa 20 h betrug die Stromausbeute 60 %. Die Nebenreaktion war Wasserstoffentwicklung, bedingt durch die Diffusion von Wasser aus dem Mittelraum in den Kathodenraum. Die Klemmenspannung erreichte unter den gegebenen Bedingungen ca. 10 V. Die Temperatur betrug bei gekühlter Zelle 30°C .

Die direkte quantitative Bestimmung der Oxalsäure im Elektrolyten wurde mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie durchgeführt, die qualitative Bestimmung erfolgte durch mehrfaches Umkristallisieren, Bestimmung des Schmelzpunktes und Aufnahme des IR-Spektrums.

*) gelöst in Propylencarbonat

409830/1065

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure aus Kohlendioxid, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlendioxid in einer ein stabiles aprotisches Lösungsmittel und zumindest ein darin gelöstes stabiles Leitsalz enthaltenden Elektrolysezelle, die eine Kathode aus einem Kohlendioxid nicht chemisorbierenden elektrischen Leiter und eine Anode umfasst, elektrochemisch reduziert, wobei in an sich bekannter Weise die Kathode frei von reduzierbaren Verbindungen, und die Anode frei von den an der Kathode gebildeten Oxalatanionen gehalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Freihalten der Kathode von reduzierbaren Verbindungen und der Anode von den an der Kathode gebildeten Oxalatanionen den die gebildeten Umsetzungsprodukte enthaltenden Elektrolyten in Kathoden- und/oder Anodennähe abführt, und gegebenenfalls den von den gebildeten Produkten befreiten Elektrolyten in die Elektrolysezelle zurückführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Freihalten der Kathode von reduzierbaren Verbindungen und der Anode von den an der Kathode gebildeten Oxalatanionen eine oder mehrere Ionenaustauschermembranen oder eine oder mehrere Diaphragmen verwendet, wodurch getrennte Kathoden- und Anodenräume entstehen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man im Kathoden- und Anodenraum verschiedene Elektrolyten verwendet, wobei als Anolyt ein aprotisches oder ein protisches Lösungsmittel mit einem Leitsalz verwendet werden kann.


409830/1065

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man für den Katholyten als aprotisches Lösungsmittel Propylencarbonat und als Leitsalz ein Tetra-C₁ bis C₄-alkyl-ammoniumcarbonat verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kathodenmaterial eine korrosionsbeständige Eisenmetalllegierung, insbesondere einen hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl, und als Anode ein Edelmetall verwendet.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 und 3 bis 6, bestehend aus einer Elektrolysezelle, die kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran und anodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran in drei Kammern unterteilt ist, und enthaltend Vorrichtungen zur Zuführung von gasförmigem Kohlendioxid in die den Kathodenraum bildende Kammer und von Elektrolyten in die den Anodenraum bildende Kammer sowie zur Abführung von Elektrolyt und von darin enthaltenden Produkten, die sich in der zwischen Kathoden- und Anodenraum liegenden mittleren Kammer während des Betriebs der Zelle angesammelt haben.

Für: DECHEMA Deutsche Gesellschaft
für chemisches Apparatewesen
e.V.


(Dr. H.J. Wolff)
Rechtsanwalt